Ueber

die Sebacin-Wein-Säure.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Rostock genehmigte Promotionsschrift

von

Ludwig Salle.

Halle.
Gebauer-Schwetschkesche Buchdruckerei.
1871.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0170

Seitdem es Kekulé und gleichzeitig Perkin und Duppa gelungen ist, aus Bernsteinsäure durch indirecte Oxydation die Weinsäure wie auch Aepfelsäure darzustellen, haben die Säuren der Oxalsäure-Reihe, die Homologen der Bernsteinsäure, deren allgemeine Formel durch $CnH_{2n-2}O_4$ ausgedrückt wird, ein erhöhtes Interesse gewonnen.

Im Vorliegenden habe ich versucht, das Endglied dieser Reihe, die Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ durch ähnliche Reactionen erst in ein intermediäres Substitutionsprodukt und schliesslich in ein Homologes der Weinsäure zu verwandeln; wodurch die Stellung der Sebacinsäure in der Oxalsäurereihe wiederum etwas fester, und ein offener Platz im System der zahlreichen organischen Verbindungen ausgefüllt wird. Die Sebacin-Weinsäure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ wird aus der Sebacinsäure oder Fettsäure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{16}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, einer zweiatomigen Dicarbonsäure durch indirecte Oxydation erhalten, auf dieselbe Weise, wie aus Bernsteinsäure durch Bromsubstitution und Behandeln mit Silberoxyd die Weinsäure erhalten wird.

$$\underset{\text{Sebacinsäure}}{C_{10}H_{18}O_4} + Br_4 = \underset{\text{Dibromsebacinsäure}}{C_{10}H_{16}Br_2O_4} + 2HBr.$$

$$\underset{\text{Dibromsebac. S.}}{C_{10}H_{16}Br_2O_4} + Ag_2H_2O_2 = \underset{\text{Sebacin-Weins.}}{C_{10}H_{18}O_6} + 2AgBr$$

Die Sebacinsäure oder Fettsäure, auch Brenzölsäure genannt, ist zweibasisch. Sie hat die oben genannte Formel, welche von Dumas nnd Peligot aufgestellt ist, nachdem The-

nard die Säure bei der Destillation von Oelsäurehaltigen Fetten gefunden hatte, er nannte sie acide sebacique.

Das Aequivalent derselben ist aus dem Silbersalz hergeleitet, welches durch Fällung von neutralem fettsauren Ammon erhalten war.[1])

Redtenbacher ist es nicht gelungen, ein saures Salz der Sebacinsäure darzustellen, er hielt deshalb die Säure für einbasisch.

Er wie auch Andere stellten die Säure aus dem Destillate der Fette durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Reinigen mit Thierkohle dar. Will man diese Säure jedoch in grösseren Mengen erhalten, so ist die Methode von Bouis vorzuziehen. Er sagt[2]): „Wenn man Ricinusöl und concentrirte Kalilauge in einer Retorte schnell über 230 Grad erhitzt, so destillirt bei der Zersetzung der entstandenen Seife Caprylalkohol:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} + 2KOH = \underset{\text{Fettsaures Kali}}{C_{10}H_{16}K_2O_4} + \underset{\text{Caprylalkohol.}}{C_8H_{18}O} + 2H.$$

Erhitzt man hingegen langsam und nicht bis 230 Grad: so entsteht auch Caprylaldehyd; und in dem Maasse, als solcher entsteht, findet sich weniger Fettsäure im Rückstand; anstatt welcher eine andere Säure vorhanden ist.“ Diese Destillationsprodukte sind von mehreren namhaften Chemikern untersucht, welche sehr verschiedene Resultate erhalten haben. Ausser Bouis haben Städeler, Dachauer, Petersen, Limpricht u. A. das Destillat analysirt; und sind ausser den beiden Caprylverbindungen sowohl Oenanthylalkohol als Methylönanthol darin gefunden worden. Gerhardt erwähnt eine der Sebacinsäure isomere Säure, die Ipomsäure, welche von W. Mayer in München beschrieben ist. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 104 Grad, sie ist also deutlich von der Sebacinsäure unterschieden, welche bei 129 Grad schmilzt. Die Sebacinsäure ist nach verschiedenen Richtungen untersucht worden. Riche hat den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} durch Destillation von Sebacinsäure und Baryt erhalten[3]). Von Carlet sind Chlor-Substitutionsversuche im Sonnenlicht mit derselben angestellt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 14. Bd. 73. Origin. Abh. Ann. d. Chem. u. Phys. 57, 305.

[2]) Compt. rend. 33. 14.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 111.

Die Sebacinsäure zu meinen Versuchen habe ich nach der oben genannten Vorschrift von Bouis dargestellt. 40 Gramm Kalihydrat, welches ungefähr 70 Procent Kali enthielt, 10 Gramm Wasser und 65 Gramm Ricinusöl wurden in einer nur $^1/_5$ davon angefüllten Retorte erhitzt. Die zerschlagenen Kalistängelchen wurden vorsichtig in die schräg gehaltene Retorte durch den Tubulus geschoben, darauf das Wasser und schliesslich das Oel hinzugegossen. Die Vorlage muss gut gekühlt werden, wenn man die flüchtigen Produkte gewinnen will, weil die Erhitzung schnell geschehen soll. Das Kali schmilzt bald in dem Wasser; es bildet sich dann eine gelbliche, ziemlich feste Seife. Bei zunehmender Temperatur wird diese zersetzt, die Masse schäumt stark, es ist deshalb besonders im Anfang der Zersetzung grössere Vorsicht nöthig, um das Uebersteigen zu verhüten. Wenn die Masse wiederholt niedersinkt und fester wird, ist die Operation beendet, die Entwicklung von Gasen hört auf, und die condensirbaren Dämpfe sind fast gänzlich in der Vorlage gesammelt. Bei den ersten Darstellungen hatte ich ein Thermometer im Kork des Tubulus befestigt, um mich ungefähr nach der vorgeschriebenen Temperatur zu richten; da dieselbe (230°) aber kaum erreicht wurde und man an den äusseren Erscheinungen der schmelzenden Masse sehr gut den Gang der Zersetzung verfolgen kann, habe ich es nachher ganz fortgelassen; auch ist mit Ausnahme der ersten Darstellungen jedesmal das doppelte Quantum oben genannter Ingredienzien in einer verhältnissmässig grösseren Retorte erhitzt worden. Die beste Ausbeute wurde dann gewonnen, wenn das Erhitzen fortgesetzt wurde, bis ein kleiner Theil der untersten Schicht verbrennt, denn dann erst werden die letzten Theile der oberen Schichten so heiss, dass sie Zersetzung erleiden und aus der gelben Farbe in eine braune übergehen. Die Theile von gelber Farbe geben nämlich gelöst und mit Salzsäure versetzt, keinen gelatinösen Niederschlag, wie er bei Anwesenheit grösserer Mengen von Sebacinsäure entsteht, sondern eine dünne ölige Abscheidung; sie sind also jedenfalls noch zum grössten Theil unzersetzte Seife. Wenn die Retorte mit der Masse noch warm ist, wird warmes Wasser hineingegossen, in welchem sich die Substanz ziemlich schnell löst. Die Lösungen von

mehreren Portionen zusammengegossen, liess ich absetzen; die abgegossene, klare braune Flüssigkeit wurde verdünnt zum ca. sechsfachen Gewicht des angewandten Oeles, dieselbe reagirte stark alkalisch. Durch fraktionirte Fällung mit Salzsäure gelingt es, zuerst eine gelbbraune, ölige Säure, vielleicht auch ein Gemenge mit etwas Sebacinsäure abzuscheiden. Diese ölige Masse geht durch Umrühren zusammen an die Oberfläche. Die unterstehende Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten ziemlich klar aussieht und eine gelbliche Farbe besitzt, wird durch einen Heber abgezogen, mit Wasser zum ca. vierfachen Gewichte verdünnt und dann mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch die ganze Flüssigkeit von einem weissen, gelatinösen Niederschlage angefüllt wird. Der Niederschlag setzt sich nicht ab; die ganze Masse muss durch Filtriren getrennt werden. Da das Auswaschen ebenfalls wegen der gelatinösen Beschaffenheit nicht anwendbar ist, so wird die Säure durch Auflösen in heissem Wasser, Filtriren der noch heissen Lösung und Umkrystallisiren gereinigt. Beim Auflösen und Filtriren der ersten Krystallisationen bleibt etwas gelbe ölige Säure auf dem Filter zurück, während ein anderer Theil derselben neben Salzsäure und Chlorkalium in Lösung geht. Die aus dieser Lösung beim Erkalten ausgeschiedene krystallinische Säure lässt sich sehr gut mit kaltem Wasser auswaschen, wodurch wohl Salzsäure und Chlorkalium nicht aber die beigemengte ölige Säure entfernt werden. Die vollständige Trennung dieser beiden Säuren ist umständlich. Man kann beide in Kalilauge lösen und wieder durch fraktionirte Fällung die ölige zuerst abscheiden; oder man kann, da die ölige Säure schwerer löslich ist als die Sebacinsäure, aus einer concentrirten, heissen, wässrigen Lösung durch geringes Abkühlen die ölige zuerst abscheiden und die noch heisse Lösung der Sebacinsäure von der gut abgesetzten Säure abgiessen. Beim Trocknen der in der Kälte auskrystallisirten, auf einem Filter gesammelten Sebacinsäure in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zieht sich am Rande der blendend weissen Sebacinsäure eine schmale gelbliche Schicht derselben hin, die mit den letzten Theilen der öligen Säure verunreinigt ist. Diese Schicht wird sehr leicht entfernt und mit unreiner Säure zusammen mehrere Male umkrystallisirt. Die auf

beschriebene Weise erhaltene Sebacinsäure hat ganz die Eigenschaften, welche ihr in Kekulé's Lehrbuch beigelegt werden. Sie bildet weisse Blättchen oder Nadeln von Perlmutterglanz, sie schmilzt bei 128° bis 129°. Kekulé giebt an 127°. Die Verschiedenheit der Thermometer wird wohl diese Differenz bedingen. Die Schmelzpunkts-Bestimmungen wurden im Schwefelsäurebade vorgenommen, in welches die mit Sebacinsäure angefüllten Capillarröhrchen eingetaucht waren. Die Sebacinsäure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Die geschmolzene Säure erstarrt krystallinisch, das specifische Gewicht derselben ist = 1,12, es ist gefunden durch Schwimmen der Säure in einer Chlorcalciumlösung von derselben Dichtigkeit. Gerhardt giebt das specifische Gewicht der geschmolzenen Sebacinsäure zu 1,13 an. Die Sebacinsäure ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, nach meinen Versuchen löst sich ein Theil der Säure in ca. $7^1/_2$ Theilen, genauer 7,6 Theilen kalten Alkohols von 95 Procent, in 80procentigen ist sie fast ebenso leicht löslich. In heissem, kochenden Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, nämlich in dem dreissigfachen, richtiger $31^1/_2$fachen ihres Gewichts; während 950 Theile kalten Wassers zur Lösung derselben erforderlich sind. Die Ausbeute an Sebacinsäure betrug im Mittel aus mehreren Versuchen 15 bis 16% des angewandten Ricinusöls.

Um auch durch die Elementaranalyse diese Säure als Sebacinsäure zu erkennen, wurde sie mit Kupferoxyd verbrannt und zwar im Luft- und Sauerstoff-Strom. Folgende Zahlen sind auf diese Weise erhalten worden: 1) 0,2543 Gramm der Säure gaben: 0,5620 Gramm Kohlensäure entsprechend 0,15327 Gramm Kohlenstoff, ferner 0,2055 Gramm Wasser, entsprechend 0,02283 Gramm Wasserstoff.

2) 0,2360 Gramm der Säure gaben 0,5165 Gramm Kohlensäure, entsprechend 0,14086 Gramm Kohlenstoff, ferner: 0,1863 Gramm Wasser, entsprechend 0,0207 Gramm Wasserstoff.

	berechnet:		gefunden:	
			I.	II.
C_{10}	= 120	59.40	60.27	59.68
H_{18}	= 18	8.91	8.97	8.77
O_4	= 64	31.68	—	—
	202.	99.99.		

Die Zusammensetzung des Bariumsalzes dieser Säure entsprach der Formel des neutralen fettsauren Bariums $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{16}O_2\\ Ba_2\end{matrix}\right\}O_2$

1,0917 Gramm des bei 100 Grad getrockneten Salzes gaben: 0,7545 Gramm schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,44387 Gramm Barium.

	Berechnet	gefunden
$C_{10}H_{16}O_4$	= 200 . 59,31	—
Ba_2	= 137,2 . 40,68	40.65
	337,2 . 99,99.	

Dieses Salz ist sehr schwer in kaltem Wasser löslich, in kochendem etwas leichter. Es ist erhalten worden in weissen blättrigen Stücken, welche durch dichtes Anlagern an die Abdampfschale gebildet sind. Es wurde dargestellt durch Fällen von fettsaurem Alkali mit Chlorbarium. Nach dem Auswaschen des Niederschlags und Auflösen desselben in kochendem Wasser wurde es noch heiss filtrirt und durch Eindampfen des Filtrats bis auf einen kleinen Rest der fettsaure Baryt abgeschieden. Es gelingt nicht, ein saures Salz der Sebacinsäure auf die Weise darzustellen, dass man zwei gleiche Quantitäten der Säure abwägt, und nachdem der eine Theil mit einem Alkali neutralisirt ist, das zweite Quantum hinzufügt, da dasselbe sich in dem neutralen Salze nicht löst, oder doch nur zum allerkleinsten Theil. Redtenbacher fand dasselbe Verhalten dieser Säure. Es sind überhaupt von dieser wie auch von der ihr homologen Korksäure keine sauren Salze bekannt.

Nach Arppe's Untersuchungen über Säuren der Oxalsäurereihe[1]) sollen einige von diesen keine reinen Säuren, keine sogenannten chemischen Individuen sein, sondern Gemenge verschiedener Säuren; so z. B. Pimelin-, Adipin- und Lipin-Säure. Die von Wirz entdeckte Lepargylsäure, ebenfalls eine homologe der Vorigen, wird von Arppe auch als ein Gemenge mehrerer Säuren angesehen, was schon daraus abzunehmen, dass dieselbe bei 115° bis 124° schmilzt. Von der Sebacinsäure führt Arppe hinsichtlich ihrer Individuität Nichts an; verschiedene Oxydationsprodukte, mit Salpetersäure aus derselben erhalten, z. B. die Oxypyrolsäure, werden von ihm

[1]) Annal. Chem. Pharm. 115, 143.

beschrieben, hieraus aber nicht geschlossen, dass deshalb die Sebacinsäure ein Gemisch sei. Es lassen auch die Uebereinstimmungen der Schmelzpunkte, die ich bei verschiedenen Portionen der durch fraktionirte Fällung getheilten Sebacinsäure gefunden habe, wie die übrigen Eigenschaften derselben, wohl keinen Zweifel an der Existenz dieser Säure.

Die völlig reine Sebacinsäure wurde mit Brom in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, und zwar im Verhältniss von 1 Molecül Säure: 2 Mol. Brom, um möglicherweise eine Dibrom-Verbindung zu erhalten neben Bromwasserstoff. Die Bromirung geht ohne Gegenwart von Wasser vor sich; und da nach vielfachen Versuchen die Anwesenheit von Wasser eine Oxydation der Substanz bewirkt, so habe ich die letztere Methode gar nicht versucht, welche indess bei Bromirung der Bernsteinsäure, nach Kekulé ausnahmsweise viel zweckmässiger ist. Bei einer Temperatur von 100 Grad, im Wasserbade, dauert die Einwirkung ungefähr 24 Stunden; schneller, und ohne ein Zerspringen der Röhre befürchten zu müssen, geht die Bromirung bei 115° bis 120°, in 3 bis 4 Stunden vor sich. Bei höherer Temperatur, 130° bis 140°, zerplatzten ein paar Röhren. Das Erhitzen geschah in einem Luftbad nach Erlenmeyers Construction. Die fünf eingesetzten eisernen Röhren hatten nicht gleiche Temperatur, die unteren etwas höhere als die oberen; die mittlere von den unteren, die sich in senkrechter Richtung über der Gaslampe befand, hatte sogar eine um 10 Grad höhere Temperatur als die beiden oberen. Wenn der über dem flüssigen Bromprodukt befindliche Raum der Glasröhren vom Bromdämpfen frei geworden war, wurden die Röhren herausgenommen; der flüssige Inhalt war klar und von etwas überschüssigem Brom tief braun gefärbt; welche Farbe aber beim Erstarren sehr verblasste, eine leicht erklärbare Erscheinung.

Nachdem die Röhren abgekühlt waren, wurde eine Spitze derselben erhitzt. Die Röhren waren eingeklemmt und mit einem Tuche umwickelt, damit bei einer Explosion, wie sie einmal vorkam, man ohne Gefahr in der Nähe bleiben konnte. Sobald die erhitzte Spitze erweicht war, trieb die comprimirte Bromwasserstoffsäure dieselbe auseinander und entströmte

mit dem noch weichen, schaumig werdenden Inhalt in eine untergestellte Porcellanschale.

Eine Säure mit mehr als zwei Atomen Brom wird auf diese Weise nicht gebildet, indem das überschüssig zugesetzte Brom unverbunden bleibt. Ueberschüssiges Brom und beigemengte Bromwasserstoffsäure liessen sich durch Erhitzen im Wasserbade fast vollständig entfernen von der bromirten Säure.

Dieses von Brom und Bromwasserstoff befreite Bromsubstitutionsprodukt der Sebacinsäure ist nach dem Erkalten pflasterhart, löst sich in Alkohol und Aether sehr leicht; in Wasser ist es sehr schwer löslich. Es scheidet sich aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten in Form ölartiger Tropfen aus. Wenn man dies Bromsubstitutionsprodukt, welches sich (siehe unten) als unreine Dibromsebacinsäure erwies, mit Aether zu einem Brei anreibt und den gelblich gefärbten, flüssigeren Antheil zwischen Fliesspapier abpresst, so bleibt fast reine weisse Dibromsebacinsäure zurück, deren Schmelzpunkt bei 107 Grad liegt. In dünnen Schichten geschmolzen, krystallisirt dieselbe in strahligen Sternchen, die deutlich von einander getrennt sind; aber eine bestimmte Krystallform nicht erkennen lassen. Diese Säure ist zufolge der Elementaranalyse reine Dibromsebacinsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{16}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 + 4Br. = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{14}Br_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 + 2HBr.$$

Sebacinsäure — Dibromsebacinsäure.

1) 0,1746 Gramm der geschmolzenen Säure gaben mit Kupfer- und Blei-Oxyd verbrannt: 0,073 Gramm Wasser, entsprechend 0,00811 Gramm Wasserstoff, ferner: 0,2142 Gramm Kohlensäure, entsprechend 0,0584 Kohlenstoff.

2) 0,1370 Gramm der Säure gaben: 0,1670 Gramm Kohlensäure und 0,058 Gramm Wasser.

3) 0,1665 Gramm derselben lieferten 0,1745 Gramm Bromsilber.

	berechnet:		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{10}	= 120	33.33	33.45	33.24	—
H_{16}	= 16	4.44	4.64	4.70	—
Br_2	= 160	44.44	—	—	44.59
O_4	= 64	17.77	—	—	—
	360	99.98.			

Die gelbliche, mit Aether entfernte Säure, welche vielleicht nur einige Procente Nichtdibromsebacinsäure neben obiger Säure enthielt, hatte einen etwas höheren Bromgehalt. Auch einige Salze dieser Säure, die ich darstellte und analysirte, hatten die Zusammensetzung, welche von einer zweibasischen Dibromsebacinsäure gefordert wird. Die Säure wie auch ihre Salze zersetzen sich beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen. Die Alkalisalze sind sehr leicht in Wasser wie Alkohol löslich; die übrigen schwer- oder unlöslich.

Neutrales dibromsebacinsaures Natron

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}Br_2O_2\\ Na_2\end{matrix}\right\}O_2$$

wurde bereitet durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Natron und Austrocknen im Exsiccator. Eine einigermassen deutliche Krystallisation wurde nicht wahrgenommen. Der Natron- respective Natriumgehalt wurde bestimmt aus dem schwefelsauren Natron, welches zurückbleibt, wenn eine bei 100 Grad getrocknete Quantität des Salzes im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, bis der Rückstand weiss ist und keine freie Schwefelsäure mehr enthält. 0,2530 Gramm des trocknen dibromsebacinsauren Natrons gaben: 0,0915 schwefelsaures Natron entsprechend 0,0296 Gramm Natrium.

	berechnet:		gefunden	
$C_{10}H_{14}Br_2O_4$	= 358	88,61	—	
Na_2	= 46	11,38	11,70	
	404.	99,99		

Neutraler dibromsebacinsaurer Baryt.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}Br_2O_2\\ Br_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Derselbe kann erhalten werden durch Fällen von einem neutralen, löslichen Dibromsebacinsäure-Salz mit essigsaurem Baryum; der entstehende Niederschlag ist nicht bedeutend, das Salz ist nicht schwerlöslich in Wasser, wohl aber in Alkohol, durch welchen es also ausgefällt werden kann. Will man das Auswaschen umgehen, so kann man die in ziemlich verdünntem Alkohol gelöste Dibromsebacinsäure direct mit Barythydrat neutralisiren und durch Zusatz von Alkohol das entstandene Salz abscheiden. Der weissliche Niederschlag nahm beim

Trocknen eine gelblichgraue Farbe an. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1410 Gramm des getrockneten Salzes gaben 0,0830 Gramm schwefelsauren Baryt.

berechnet:		gefunden:	
$\mathrm{C_{10}H_{14}Br_2O_4}$	358	65,28	—
$\mathrm{Ba_2}$	137,2	34,71	34,60
	495,2	99,99.	

Neutrales dibromsebacinsaures Kupfer.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_{14}Br_2O_2}\\ \mathrm{Cu_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$$

Es ist erhalten worden durch Fällung des neutralen Ammonsalzes derselben Säure mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Der erhaltene Niederschlag gab mit Alkohol behandelt eine dunkelgrüne, harzartig glänzende, zähe Masse, die getrocknet ein schön dunkelgrünes Pulver liefert.

Ohne Anwendung von Alkohol ist der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ein lockeres Pulver und nicht so dunkel wie voriges. Von Schwefelsäure und Ammon, den beiden Verbindungen, welche bei der Bildung des Salzes betheiligt waren, ist dasselbe völlig frei.

1) 0,1500 Gramm des trocknen Salzes gaben: 0,0273 Halbschwefelkupfer, entsprechend 0,0217 Kupfer.

2) 0,1660 Gramm, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, hinterliessen 0,0635 schwefelsaures Kupfer.

berechnet:			gefunden:	
			I.	II.
$\mathrm{C_{10}H_{14}Br_2O_4}$	358	85.03		
$\mathrm{Cu_2}$	63,4	14.96	14,46	15,15
	421,4	99.99		

Neutrales dibromsebacinsaures Blei.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_{14}Br_2O_2}\\ \mathrm{Pb_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$$

Dieses Salz ist durch Fällung von dibromsebacinsaurem Ammon mit essigsaurem Blei erhalten. Der weisse Niederschlag, nachdem er ausgewaschen und bei 100 Grad getrocknet ist, bis sein Gewicht constant bleibt, giebt folgendes analytisches Resultat: 0,2238 Gramm der Substanz gaben mit Schwefelsäure erhitzt, bis alle organische Substanz zerstört und auch

das Brom entfernt war: 0,1205 Gramm schwefelsaures Blei.

	berechnet:		gefunden:
$C_{10}H_{14}Br_2O_4$	= 358	63.30	—
Pb_2	= 207	36.69	36.78
	565	99.99.	

Ein Silbersalz dieser Säure dazustellen, ist mir nicht gelungen. Wenn man ein in Wasser leicht lösliches Alkalisalz der Dibromsebacinsäure mit salpetersaurem Silber in der Kälte zersetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag. Das von demselben ablaufende Filtrat aber reagirt sauer. Das Salz zersetzt sich im feuchten Zustande also schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur in Bromsilber und Oxysäure ganz ähnlich dem von Kekulé beschriebenen dibrombernsteinsauren Silber[1]) und isodibrombernsteinsaurem Silber[2]) bei dessen Zersetzung derselbe das saure Filtrat mit Ammon neutralisirt und durch Chlorcalcium gefällt hat. Der erhaltene Niederschlag hat die Eigenschaften des weinsauren Kalks besessen. Im Widerspruch hiermit steht in Kekulé's „Untersuchungen über organische Säuren" die kurze Notiz[3]):

„Bibrombernsteinsaures Silber. Weisser Niederschlag 0,6840 Gr. gaben 0,3866 AgCl und 0,0108 Ag

$C_4H_2Br_2O_4$	274.	55,92.	—
Ag_2	216.	44,08.	44,12
	490.		

Perkin und Duppa, welche gleichzeitig mit Kekulé denselben Gegenstand bearbeitet haben, scheinen der Analyse nach zu urtheilen, mehr Glück mit der Reindarstellung des genannten Silbersalzes gehabt zu haben. Das bibrombernsteinsaure Silber enthält nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_2Br_2O_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\}O_2$ 44,08 % Silber, während 43,71 Procent von ihnen gefunden wurden[4]). In der Abhandlung steht an der citirten Stelle:

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 117. 124.
[2]) Ibid. Supplem. Bd. II. 90.
[3]) „ „ I. 357.
[4]) Annal. Chem. Pharm. 117. 132.

„berdchnet:		gefunden:
C_8	9,97	9,63
H_2	0,40	0,60
Br_2	44,08	43,71
Ag_2	32,65	32,64
O_8	13,08	—

Hier liegt jedenfalls ein Druckfehler vor, indem die Zahlen für Silber und Brom verwechselt sind.

Ein von mir dargestellter Niederschlag von oben erwähntem, zersetetzten dibromsebacinsauren Silber lieferte nach längerem Auswaschen und Trocknen folgende Analyse: 0,2265 Gramm der Substanz gaben im Wasserstoffstrom und an der Luft geglüht 0,0980 Gramm metallisches Silber, entsprechend 43,3 p. c. statt 37,63 p. c. Eine andere Fällung auf dieselbe Weise behandelt, gab 41,88 p. c. Silbergehalt. Ein Versuch, die Fällung in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen, um eventuell die Zersetzung zu vermeiden oder zu vermindern, gab im Gegentheil einen noch mehr zersetzten Niederschlag. 0,2765 Gramm des ausgewaschenen, trockenen Niederschlags gaben: 0,1332 Gr. Silber, einen Gehalt von 48,5 pC. entsprechend.

$C_{10}H_{14}$ / Br_2O_4	358	62,36	—	—	—
Ag_2 =	216	37,63	43,3	41,8	48,5
	574	99,99.			

Darstellung der Dioxysebacinsäure.

Als Perkin und Duppa zum ersten Male aus Dibrombernsteinsäure die Weinsäure künstlich darstellten, haben dieselben sich des Silberoxyds bedient; oder vielmehr das Silbersalz obiger Säure durch Kochen zersetzt, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2Br_2O_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C^4H_2O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\}O_4 + 2AgBr.$$

Dibrombernsteins. Silber — Weinsäure.

Kekulé, welcher anfangs dieselbe Methode befolgte, hat später die Zersetzung respect. Umwandlung der Dibrombernsteinsäure mit verschieden anderen Basen untersucht, z. B.

mit Natron, Baryt, Kalk. Die Reaktionen waren indess nicht nett; denn beim Kochen des Natronsalzes resultirte ein bromhaltiges Salz, dessen Analyse es als monobrombernsteinsaures Natron erkennen liess. Das auf gleiche Weise entstandene Barytsalz ist von anhängenden Nebenprodukten begleitet und giebt keine guten analytischen Resultate. Bei der Zersetzung durch Kalk entstehen ebenfalls zwei Salze, die sich jedoch leichter trennen lassen.

Ich habe zuerst versucht, meine Dibromsebacinsäure durch Baryt in die entsprechende Oxysäure umzuwandeln. Eine Probe der Säure mit Baryt im Ueberschuss versetzt, und einige Zeit gekocht, liess erkennen, dass das ausgeschiedene Salz, nachdem es von anhängendem Brombarium durch Auswaschen mit Alkohol befreit war, kein Brom mehr enthielt. Ich vermuthete nun eine indirekte Oxydation und verfuhr mit einer grösseren Portion der Dibromsebacinsäure auf dieselbe Weise. Nach halbstündigem Kochen mit Baryt wurde das schwerlösliche Salz ausgewaschen, bis es von Brom frei war, dann getrocknet und gewogen. Zu diesem vermeintlichen Barytsalz der Oxysebacinsäure wurde eine äquivalente Menge mit Wasser stark verdünnter Schwefelsäure gesetzt und unter Umrühren erwärmt. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde heiss abfiltrirt, und das eingeengte Filtrat darauf mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten nicht Oxysäure, sondern Sebacinsäure, welche also durch Kochen der Dibromsebacinsäure mit Baryt aus letzterer regenerirt war. Der Schmelzpunkt sowie die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser; auch die höchst charakteristische Form der krystallinischen Masse liessen eine besondere Analyse überflüssig erscheinen. Von der Sebacin-Weinsäure erwartete ich eine Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser, was sich später auch bestätigte.

Der folgende Versuch zur Oxydation mittelst Silberoxyd gab ein besseres Resultat. Da die Bibromsebacinsäure sehr schwer in Wasser löslich ist, wurde sie in verdünntem Alkohol gelöst und die erwärmte Lösung mit frisch gefälltem, sogenannten molecularen Silberoxyd geschüttelt. Die Reaktion trat sehr bald ein; die graue Farbe, die an Stelle der schwarzen trat, zeigte auf's Deutlichste, dass fast alles Silberoxyd

in Bromsilber verwandelt war. Zwischen diesem ausgeschiedenen Bromsilber befanden sich jedenfalls noch kleine Mengen von dem schwerlöslichen Silbersalz der neu entstandenen Säure; und in Lösung neben freier Oxysäure vielleicht noch etwas unzersetzte Dibromsebacinsäure sowie auch etwa entstandene Aether dieser beiden Säuren. Dieses Ganze wurde mit kohlensaurem Natron zersetzt, mehreremale ausgekocht und die vereinigten Filtrate eingedampft, wodurch ein rohes sebacinweinsaures Natron erhalten wurde, welches noch ein wenig dibromsebacinsaures Natron enthielt. Durch Zersetzen dieses Natronsalzes mit salpetersaurem Silber, Auswaschen des entstandenen Niederschlages von sebacinsaurem Silber und Einleiten von Schwefelwasserstoff in den in heissem Wasser zertheilten Niederschlag wurde die Oxysäure frei in wässriger Lösung erhalten. Beim Eindampfen dieser filtrirten Lösung blieb die in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Sebacin-Weinsäure zurück. Sie hatte eine etwas gelbliche Farbe, schmeckte ziemlich sauer und stellte nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine körnigkrystallinische Masse dar; an der Luft zerfliesst sie und ist in Alkohol und Aether ebenfalls leicht löslich. Hinsichtlich des optischen Verhaltens habe ich gefunden, dass die Lösung der Dioxysebacinsänre auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes keine drehende Wirkung ausübt. Die Säure kann also entweder wie die Traubensäure optisch neutral oder überhaupt inactiv sein. Im ersten Falle müsste sich die Säure unter geeigneten Umständen in zwei Componenten spalten lassen, zu welchem Versuch jedoch grössere Mengen derselben erforderlich sein dürften, als mir zu Gebote standen. Beigemengte Dibromsebacinsäure liess sich entfernen durch Auflösen der Säure in wenig warmem Wassser und filtriren der erkalteten, trüblichen Lösung; eine dünne ölige Schichte blieb alsdann auf dem Filter zurück. Das Resultat der Elementaranalyse ist Folgendes:

1) 0,1232 Gramm der trocknen Sebacin-Weinsäure gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0,0874 Gr. Wasser, entsprechend 0,00971 Gr. Wasserstoff, ferner: 0,2302 Gr. Kohlensäure = 0,06278 Gramm Kohlenstoff

2) 0,1567 Gramm gaben: 0,1090 Gramm Wasser = 0,01211 Gr. H., 0,2925 Gr. Kohlensäure = 0,07977 Gr. C.

	berechnet:		gefunden: I.	II.
C_{10} =	120	51,28	50,95	50,91
H_{18} =	18	7,69	7,88	7,72
O_6 =	96	41,02	—	—
	234.	99,99.		

Die Ausbeute war gering im Verhältniss zu derjenigen, welche die Theorie erwarten lässt. Eine andere Methode der Umwandlung der Dibromsebacinsäure in Sebacin-Weinsäure durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf ca. 150 Grad gab gleichfalls ein ziemlich günstiges Resultat. Wenn man das Gemenge von Dibromsebacinsäure und concentrirter Kalilauge im Ueberschuss eine Stunde lang der betreffenden Temperatur aussetzt, so ist die Dibromsebacinsäure bis auf einen kleinen Rest vollständig zersetzt, von Brom befreit. Bei längerem Erhitzen gelingt es wahrscheinlich, dieselbe vollständig in Oxysäure umzuwandeln. Durch Zersetzen des entstandenen oxysebacinsauren Kali's mit einem löslichen Barytsalz erhält man als Niederschlag oxysebacinsauren Baryt, welcher mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und vom Brombarium befreit wie auch vom Kali, mit salpetersaurem Silber ein in Wasser schwerlösliches Salz liefert, aus welchem dann durch Fällen mit Schwefelwasserstoff die Sebacin-Weinsäure frei erhalten wird. Folgende Salze der Sebacin-Weinsäure habe ich dargestellt:

Neutrales sebacinsaures Natron.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{14}O_2 \\ h_2Na_2 \end{matrix}\right\}O^4$$

Durch Neutralisation von Sebacinsäure mit kohlensaurem Natron und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhalten. Es zeigt Neigung zur Krystallisation, welche aber durch die Kleinheit des Quantums beeinträchtigt wird.

1) 0,2695 Gramm des getrockneten Salzes gaben 0,1348 schwefelsaures Natron.

2) 0,2140 Gramm desselben gaben: 0,1077 Gramm schwefelsaures Natron.

	berechnet:		gefunden: I.	II.
$C_{10}H_{16}O_6$ =	232	83,45	—	—
Na_2 =	46	16,54	16,20	16,31
	278	99,99.		

Neutrales dioxysebacinsaures Barium.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ h_2Ba_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Man bekommt dasselbe durch Zusatz von essigsaurem Barium zu einer Lösung von dioxysebacinsaurem Ammon und Ausfällen mit nicht sehr starkem Alkohol. Der entstandene Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, da in starkem Alkohol essigsaures Ammon schwer löslich ist. 0,2010 Gramm des trockenen Salzes lieferten 0,1248 Gramm schwefelsauren Baryt oder 36,5 pC. Ba statt der theoretischen 37,12 pC.

Sebacinweinsaurer Kalk.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ h_2Ca_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Derselbe entsteht beim Vermischen einer neutralen Lösung des sebacinweinsauren Ammons mit Chlorcalciumlösung als weisser, lockerer Niederschlag, welcher mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurde. Eine Lösung dieses Salzes in Salzsäure wird durch Ammon nicht gefällt, verhält sich demnach wie der weinsaure Kalk. 0,2115 Gramm dieses Salzes gaben 0,1038 Gramm schwefelsauren Kalk, 0,03053 Gramm Ca entsprechend.

berechnet:			gefunden:	
$C_{10}H_{16}O_6$	=	232	85,29	—
Ca_2	=	40	14,70	14,43
		272	99,99.	

Neutrales sebacinweinsaures Bleioxyd,

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ h_2Pb_2\end{matrix}\right\}O_4$$

entsteht ein weisser Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von neutralem essigsauren Blei und einem Alkali-Salz der Sebacinweinsäure. Nach dem Auswaschen und Trocknen gaben; 0,1470 Gramm des Salzes: 0,1013 Gramm schwefelsaures Blei.

berechnet:			gefunden:	
$C_{10}H_{16}O_6$	=	232	52,81	—
Pb_2	=	207	47,18	47,07.
		439	99,99.	

Basisch sebacinweinsaures Bleioxyd. Halbsebacinweinsaures Bleioxyd.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ Pb_4\end{matrix}\right\}O_4$$

Das Salz wird erhalten, indem man zu sebacinweinsaurem Ammon eine klare Lösung von basisch essigsaurem Blei setzt. Um die Bildung von kohlensaurem Blei zu verhüten, geschieht das Vermischen, sowie das Auswaschen des entstandenen Niederschlages durch Decantation, in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Als Waschwasser diente ausgekochtes, heisses Wasser. Die Fällung geschah in erhitzter Lösung. Folgende Zahlen sind durch die Analyse erhalten:

1) 0,0948 Gramm des trocknen Salzes lieferten: 0,0872 Gramm schwefelsaures Blei.

2) 0,2310 Gramm gaben: 0,2137 Gramm schwefelsaures Blei.

	berechnet:		gefunden:	
			I.	II.
$C_{10}H_{14}O_6$	= 230	35,79	—	—
Pb_4	= 414	64,20	62,97	63,2
	644	99,99.		

Durch das Entstehen dieses Salzes ist abermals die Analogie respective Homologie dieser neuen Säure mit der Weinsäure dargethan. Die Verschiedenheit der vier substituirbaren Wasserstoff-Atome ist in der Formel durch h_2 angedeutet; der nächste Grund dieser Thatsache kann veranschaulicht werden, wenn man in der Formel:

$$C_8H_{14}(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

die zwei schwierigen vertretbaren Wasserstoff Atome zum Radikal schseibt.

Sebacinweinsaures Silber.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ h_2Ag_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Dies Salz erhält man als weissen Niederschlag durch Zersetzung von sebacinweinsaurem Ammon mit salpetersaurem Silber. Das von dem Niederschlage ablaufende Filtrat reagirt neutral. Der Niederschlag wird, dem Lichte ausgesetzt, allmälig dunkel, besonders in feuchtem Zustande. Die Analyse ergab:

1) 0,1128 Gramm des Salzes lieferten 0,0533 Gramm Silber.

2) 0,1213 Gramm gaben 0,0766 Gramm.

berechnet:			gefunden:	
			I.	II.
$C_{10}H_{16}O_6$	= 232	51,79	—	—
Ag_2	— 216	48,20	47,2	47,48
	448	99,99.		

Sebacinweinsäure = Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{14}O_2 \\ (C_2H_5)_2h_2 \end{matrix}\right\}O_4$$

Eine Quantität des trocknen, sebacinweinsauren Silbers wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodäthyls und entwässertem Aether im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die Umsetzung dauerte mehrere Stunden. Die abfiltrirte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes dickflüssiges Liquidum von schwach saurer Reaction und bitterem Geschmacke. Im Wasser ist dasselbe unlöslich oder sehr schwer löslich; der Geruch des Aethers ist unbedeutend. Es ergab folgende Analyse:

1) 0,1250 Gramm der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0,1030 Gramm Wasser und 0,2626 Gramm Kohlensäure.

2) 0,1345 Gramm gaben 0,1107 Gramm Wasser und 0,2820 Gramm Kohlensäure.

berechnet:			gefunden:	
			I.	II.
C_{14}	= 168	57,93	57,28	57,18
H_{26}	= 26	8,96	9,15	9,08
O_6	= 96	33,10	—	—
	290	99,99.		

Nach vorhergehenden Untersuchungen ist anzunehmen, dass die Individuität der Sebacinsäure nicht in Frage zu stellen ist. Der Name Sebacin-Weinsäure ist in sofern passend für diese neue Säure, als die chemischen Eigenschaften und Reactionen derselben sowohl als auch der Sebacinsäure denen der Weinsäure und Bernsteinsäure analog sind. Die Existenz eines vierbasischen Bleisalzes dieser Säure ist besonders charakteristisch für dieselbe, als Homologe der Weinsäure. In

Folge ihres optischen Verhaltens wird man die Sebacin-Weinsäure wohl im Besondern als eine Homologe der Para-Weinsäure Kekulés, als optisch inactiv zu betrachten haben und nicht etwa der optisch neutralen Traubensäure homolog.

Wenn in manchen der vorliegenden Analysen die gefundenen Werthe mit den theoretischen nicht in dem Grade übereinstimmen, wie man es bei guten Analysen erwarten kann, so liegt der Grund hiervon zum grössten Theil wohl in der der Schwierigkeit, mit welcher die Reindarstellung von kleineren Quantitäten chemischer Verbindungen meistens verknüpft ist.

Diese Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. M. Siewert zu Halle angefertigt, dem ich zu grossem Dank verpflichtet bin.